



OBJECTIF Détermination de la concentration molaire d'une solution d'acide chlorhydrique par dosage conductimétrique avec une solution d'hydroxyde de sodium.

Document 1 Quelques définitions

Dosage : Un dosage, ou un titrage, est une méthode consistant à rechercher la quantité de matière d'une espèce chimique dissoute en solution. On recherche souvent la concentration molaire de l'espèce chimique.

Pour doser une espèce chimique, on réalise souvent une réaction chimique entre un réactif titrant et un réactif titré.

Réactif titrant : c'est l'espèce chimique dont on connaît la concentration molaire et qui va servir à doser l'espèce qui nous intéresse en réagissant selon des proportions que nous maîtrisons et que nous connaissons.

Réactif titré : c'est l'espèce chimique dont on désire connaître la quantité de matière ou la concentration molaire.

Equivalence : L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage (de titrage). Si cette réaction fonctionne bien (elle est **rapide, totale**, et c'est la **seule** entre les deux réactifs), alors, à l'équivalence, les réactifs ne sont pas présents, ni l'un ni l'autre, dans le milieu réactionnel, ils ont été entièrement consommés en même temps puisqu'on les a apportés dans les proportions stœchiométriques (avant l'équivalence il reste du réactif titré, après l'équivalence, il y a du réactif titrant apporté en trop).

Document 2 Point info sur le dispositif de dosage

- Le réactif titré est introduit dans un bécher. En général, le volume de solution de réactif titré apporté dans le bécher doit être connu avec précision.
- Le réactif titrant, en solution de concentration connue, est versé progressivement à l'aide d'une burette graduée, on peut donc en permanence connaître la quantité de matière de réactif titrant apporté et donc, la réaction de dosage étant connue, la quantité de réactif titré qui a réagi.
- Un dispositif d'agitation permet d'agiter en continu la solution contenue dans le bécher chaque fois que l'on apporte une quantité supplémentaire de réactif titrant.
- Un conductimètre permet de mesurer la conductivité de la solution contenant l'espèce chimique titrée. Le dispositif fonctionne en courant continu (voir ci-dessous), nous choisissons de ne pas agiter lors de chaque mesure de conductivité.

Parenthèse : Mais que vient faire là ce conductimètre ?

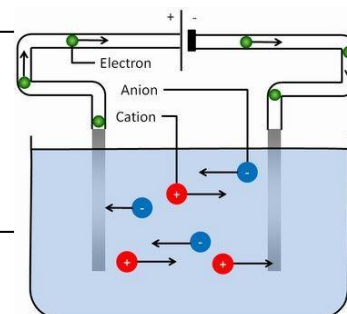
Document 3 Conductivité d'une solution

Exemple : la conductivité σ d'une solution de sulfate de nitrate d'argent est égale à :

$$\sigma = \lambda (\text{Ag}^+) \times [\text{Ag}^+] + \lambda (\text{NO}_3^-) \times [\text{NO}_3^-]$$

avec $\lambda (X)$: conductivité molaire ionique de l'ion X ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) donnée dans les tables

$[X]$: concentration molaire de l'ion X ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)



I. Questionnement fondamental

1) a - Quel rapport entre la grandeur σ , l'intensité I du courant circulant dans le dispositif et la tension électrique U imposée par le générateur ?

b- Pourquoi l'expression de σ présentée dans le **document 3** est-elle acceptable et logique ?

c- Quelle est valeur de la conductivité de l'éthanol pur ? Justifier.

d- La conductivité de l'eau pure n'est pas nulle !!! Elle vaut $5,48 \times 10^{-6}$ S.I.. Commenter.

e- En quelle unité s'exprime la conductivité σ dans le S.I. des unités ? Justifier.

f- Pourquoi un ion Fe^{3+} est-il meilleur conducteur qu'un ion Zn^{2+} ?

g- Plus subtil : lequel de ces deux ions se déplace le plus facilement en solution aqueuse sous l'effet d'une tension électrique : Fe^{3+} ou Zn^{2+} ?

h- Recherche : pour quelles raisons (c'est au pluriel, c'est bien noté ?) un ion se déplace-t-il dans une solution aqueuse ?

i- Pourquoi H^+ est-il le champion du monde de la conductivité dans l'eau ?

II. Questionnement à propos du dosage

2) a- Quel est le nom et quelle est la formule du réactif titré dans le dosage de cette séance ? Justifier.

b- Quel est le nom et quelle est la formule du réactif titrant ? Justifier.

c- Quelle est la grandeur à déterminer grâce à ce dosage ?

III. Protocole expérimental

Le volume d'acide chlorhydrique apporté est égal à $V_A = 20,0 \text{ mL}$ et on a rajouté environ 100 mL d'eau déminéralisée (des explications un peu plus loin).

La solution d'hydroxyde de sodium placée dans la burette a une concentration molaire égale à $C_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarque : avant toute mesure au cours du dosage, il faut en principe étalonner le conductimètre en utilisant une solution de référence. C'est important si en plus de suivre l'évolution de σ , nous souhaitons connaître et expliquer des valeurs particulières de σ (au départ, à l'équivalence, etc.). Si c'est juste l'évolution de σ qui nous intéresse, l'étalonnage préalable du conductimètre n'est pas vraiment indispensable, surtout si nous disposons d'un temps limité pour la réalisation du dosage...

1) Faire un schéma clair et légendé du dispositif de dosage conductimétrique.

2) Un élève a réalisé des mesures puis a complété le tableau ci-dessous :

V_B (mL)	0	1,5	2,5	4	5	6,5	7,5	9	10	11,5	12,5	14	15	16,5	17,5	19
σ (mS.cm ⁻¹)	4,3	3,9	3,51	3	2,7	2,2	2	1,5	1,28	1,65	2	2,3	2,5	2,9	3,2	3,5

a- Que représente V_B ?

b- Ecrire un protocole expérimental correspondant à l'obtention de ces mesures.

III. Exploitation des mesures

1) a- Tracer le graphe $\sigma = f(V_B)$.

b- **Linéariser** les deux parties de la courbe et déterminer le volume V_{BE} de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

2) Ecrire l'équation de la réaction de dosage, les ions chlorure et les ions sodium étant spectateurs.

3) a- Recensez **TOUTES** les espèces chimiques présentes dans le mélange :

- avant l'équivalence - à l'équivalence - après l'équivalence.

b- Ecrire l'expression littérale de la conductivité de la solution dans ces trois cas.

c- Commenter l'allure de la courbe, c'est-à-dire expliquez l'évolution de la valeur de σ dans les différentes parties de la courbe obtenue (pourquoi ça monte, pourquoi ça descend, ...)

d- Expliquez pourquoi l'intersection des deux droites tracées indique l'équivalence de notre réaction de dosage.

Alerte rouge :

On remarquera que le volume de soude versé est faible comparativement au volume total initialement présent dans le bécher ($V_A + 100 \text{ mL d'eau}$). Nous pouvons donc admettre que l'expérience se déroule pratiquement à volume constant et c'est très important pour nous, cela nous permet d'accepter que la courbe de dosage va consister en une succession de segments rectilignes.

Explication :

- Lors de l'addition de réactif titrant, la quantité qui varie linéairement en fonction du volume de réactif titrant versé, c'est la quantité de matière (puisque toutes les discussions rigoureuses sur les bilans de matière au cours de réactions chimiques se font avec les quantités de matière).
- Par ailleurs nous disposons d'une grandeur mesurée, σ , qui est de son côté proportionnelle à la concentration des espèces conductrices ?

Alors ?

- Alors si nous voulons pouvoir considérer que lorsque la concentration d'une espèce varie, c'est uniquement parce que l'on en a ajouté, parce qu'elle a réagi ou parce qu'elle s'est formée, c'est-à-dire globalement parce que sa quantité de matière a variée, nous devons pouvoir considérer que nous travaillons dans un volume de solution constant.
- Ainsi, nous accepterons que notre courbe de dosage consistera en une succession de portions de droites de pentes différentes que nous apprendrons à interpréter.

C'est pourquoi, lors d'un dosage conductimétrique, on ajoute toujours préalablement une quantité assez importante de solvant afin de pouvoir considérer comme négligeable le volume de réactif titrant additionné au cours du dosage.

4) On note C_A la concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique.

a- En utilisant l'équation de la réaction écrite en **III.2** (réaction de titrage) et en utilisant la définition de l'équivalence, écrire une relation à l'équivalence entre C_A , V_A , C_B et $V_{B,E}$.

b- En déduire la concentration molaire C_A de la solution d'acide chlorhydrique.

Annexe : conductivité molaire λ^0 de quelques ions (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

Ion	λ_i^0
H^+	34,98
Li^+	3,86
Na^+	5,01
K^+	7,35
Ag^+	6,19
Mg^{2+}	10,61
Ca^{2+}	11,9
Ba^{2+}	12,73
Cu^{2+}	10,72
Zn^{2+}	10,56
Mn^{2+}	10,7
Fe^{2+}	10,7
Ni^{2+}	10,8
Fe^{3+}	20,4
Cr^{3+}	20,1
OH^-	19,92
Cl^-	7,63
Br^-	7,81
I^-	7,697
CN^-	8,2
SCN^-	6,6
NO_3^-	7,14
ClO_4^-	6,74
IO_3^-	4,07
HSO_4^-	5,2
MnO_4^-	6,1
SO_4^{2-}	16,00

Question subsidiaire (recherche) : que veulent dire le « i » et le « 0 » dans le symbole λ_i^0 ?